## **EUROPEAN PATENT OFFICE**

### Patent Abstracts of Japan

**PUBLICATION NUMBER** 

06209716

**PUBLICATION DATE** 

02-08-94

APPLICATION DATE

14-01-93

APPLICATION NUMBER

05004839

APPLICANT: AJINOMOTO CO INC;

INVENTOR: NISHIMURA YUTAKA;

INT.CL.

A23J 3/16 A23J 3/00 A23J 3/00 A23J 3/10 A23L 1/325

TITLE

PRODUCTION OF MIXED PROTEIN CROSSLINKED WITH SOYBEAN CASEIN

ABSTRACT: PURPOSE: To provide an edible protein suitable to be kneaded into fish paste product

and animal meat paste product.

CONSTITUTION: The objective mixed protein crosslinked with soybean casein is produced by treating an aqueous solution containing soybean protein and casein with a

transglutaminase and heating and drying the reaction product.

COPYRIGHT: (C)1994, JPO& Japio

### (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平6-209716

(43)公開日 平成6年(1994)8月2日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup> A 2 3 J	3/16	識別記号		FI	技術表示箇所
AZ3J	3/00	500	7236-4B		
	3/00	502	•		
	0.400	507			
	3/10		7236-4B		
A 2 3 L	1/325	101	C '		
				審查請求	未請求 請求項の数4 OL (全 5 頁)
(21)出願番号		特願平5-4839		(71)出願人	00000066
		. ^			味の素株式会社
(22)出願日		平成5年(1993)]	月14日		東京都中央区京橋1丁目15番1号
				(72)発明者	
					神奈川県川崎市川崎区鈴木町1番1号 味
					の素株式会社食品総合研究所内
				(72)発明者	半田 昭八
				1	神奈川県川崎市川崎区鈴木町1番1号 味
				,	の素株式会社食品総合研究所内
				(72)発明者	土屋 俊浩
			•	(12)25914	
					東京都中央区京橋1丁月15番1号 味の素
				(74) (577)	株式会社内
				(74)代理人	弁理士 川口 義雄 (外2名)
				1	最終頁に続く

# (54)【発明の名称】 大豆カゼイン架橋混合蛋白の製造法

#### (57)【要約】

【目的】 水産練り製品及び畜肉練り製品に練り込むの に適した食用蛋白の提供である。

【構成】 大豆蛋白及びカゼインを含む水溶液にトランスグルタミナーゼを作用させた後、加熱し、乾燥することを特徴とする大豆カゼイン架橋混合蛋白の製造法。

【特許請求の範囲】

【閉求項1】 大豆蛋白及びカゼインを含む水溶液にトランスグルタミナーゼを作用させた後、加熱し、乾燥することを特徴とする大豆カゼイン架橋混合蛋白の製造法。

【 請求項 2 】 大豆蛋白及びカゼインを含む溶液が加熱 されたものである簡求項 1 記載の大豆カゼイン架橋混合 蛋白の製造法。

【請求項3】 大豆蛋白及びカゼインをそれぞれ前者10~20重量部に対し後者1~10重量部の割合で使用する請求項1または2記載の大豆カゼイン架橋混合蛋白の製造法。

【請求項4】 請求項1~3のいずれかの方法で製造された、水産練り製品又は畜産練り製品用の大豆カゼイン 架橋混合蛋白。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、トランスグルタミナーゼ(以下、TGase と略記する。)を利用して改質された大豆蛋白及びカゼインの架橋混合物で、水産練り製品及 20 び畜肉練り製品に練り込むのに優れた蛋白の一つを提供するものである。

[0002]

【従来の技術】従来より、かまぼこ、ちくわ、揚げかま、ハム・ソーセージなどの魚肉、畜肉練り製品(水産練り製品及び畜産練り製品)は原料価格の変動が激しく、コスト安定化のために大豆蛋白に代表される植物性蛋白で魚肉、畜肉の一部を代替使用することが行われてきた。しかし、これらの植物性蛋白は、特にその物性の点で動物性蛋白となじみにくく、添加により物性が弱くなるなどの欠点があり、魚肉、畜肉を代替するのに未だ充分に満足できる品質特性のものは得られていない。また、色調の点でも透明感に欠けるなどの欠点があった。

【00003】しかして、これら練り込み用に使用される大豆蛋白に要求される特性としては、(1) ゲル形成性が強く、弾力性に富んだゲルを形成すること。(2) 溶解性に優れること。(3) 形成されたゲルに透明感があること。(4) 保水力に富み水延ばし特性に優れること。(5) 分散性 (水濡れ性) が良好であること。等が主にあげられる。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明の目的は、動物性蛋白となじみのよい、すなわち添加した時に物性が弱くなることのない、また上記の要求特性を満足することのできる大豆蛋白を提供することである。

[0005]

【課題を解決するための手段】本発明者は、前配課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、大豆蛋白にカゼインを併用することにより、詳しくは、大豆蛋白及びカゼインを含む溶液にTGaseを作用させることにより非常に透 50

明感のあるゲルを形成し、その添加により弾力性に富み、動物性蛋白とのなじみのよい、また溶解性にも優れた大豆蛋白、詳しくは大豆カゼイン架橋混合蛋白が得られることを見いだし、この知見に基ずいて本発明を完成するに至った。

[0006] すなわち、本発明は、大豆蛋白及びカゼインを含む水溶液にトランスグルタミナーゼを作用させた後、加熱し、乾燥することを特徴とする大豆カゼイン架橋混合蛋白の製造法に関する。

10 【0007】以下、本発明を逐次説明する。

【0008】本発明において用いられる大豆蛋白としては、分離大豆蛋白、濃縮大豆蛋白あるいはこれらの製造過程で得ることのできる未加熱及び加熱大豆蛋白合有水溶液(これにカゼインを溶解することにより、本発明の方法における大豆蛋白及びカゼインを含む水溶液を調製することができる。)を例示することができるが、好ましくは粗蛋白含量を高めるという見地から脱脂大豆を水抽出し、オカラ成分を除いたものである。また、一度加熱工程を経たものの方がTGase の作用が強く、好ましい。この見地からは、未加熱の大豆蛋白を使用してカゼインとの混合水溶液を調製した場合は、この水溶液を予め一旦、例えば50~100℃に加熱した後適当湿度に冷却してからTGase を作用させるとよい。

【0009】本発明に用いるカゼインとしては、乳由来の酸カゼイン、アルカリ金属カゼイン等を用いることができ、加熱、未加熱を問わない。

【0010】水溶液における大豆蛋白とカゼインの割合は、大豆蛋白 $10\sim50$ 重量部に対しカゼイン $1\sim10$ 重量部の範囲であるが、好ましくは前者 $10\sim20$ 重量部に対し後者 $1\sim10$ 重量部の割合(すなわち、カゼイン1重量部に対し大豆蛋白 $1\sim20$ 重量部の割合)である。

【0011】大豆蛋白及びカゼインを含む水溶液に対してTGase を作用させるということは、TGase の蛋白架橋能を活用して蛋白を架橋化することであるが、本発明の場合大豆蛋白間での架橋、カゼイン間での架橋および大豆蛋白とカゼイン間での架橋の3つの形式がある。それぞれの形式で特性が異なってくるが、本発明の課題である動物性蛋白とのなじみ、ゲルの透明感についてはいずれの形式においても、また3つの形式が混在する場合においても達成することができる。さらにTGaseによる架橋の結果、得られる大豆カゼイン架橋混合蛋白は非常に強いゲル形成性を有するために弾力性に富んだ食品原料となり得るものである。

【0012】さて、大豆蛋白及びカゼインを含む水溶液に対してTGase を作用させるには、具体的には例えば次のようにして行なうことができる。

【0013】大豆蛋白及びカゼインを含む水溶液における蛋白含量(濃度)は、本発明の性質上特に問題とならないが、通常大豆蛋白及びカゼインを併せて5~20項

-88-

30

40

最多の範囲で採用するのがTGase を作用させる操作上好ましい。もちろん上記範囲に限定されるわけではない。

【0014】本発明で使用するTGase はその起源はとくに問わず、例えばモルモットの肝臓から分離したもの(以下、MTGaseと略記する。)、微生物が産生するもの(以下、BTGaseと略記する。)、さらには天然物、例えば野菜、果実などの水抽出液等、魚類など水産物の抽出液および洗浄液等に含有されるものを挙げることができる。MTGaseは、例えば特開昭58-14964号に記載の方法で調製することができ、そしてBTGaseは、例えば特開平1-1027471号に記載の方法で製造することができる。

【0015】 TGase の使用量は、大豆蛋白及びカゼインを含む水溶液中の蛋白18当り0.1~100U、好ましくは0.2~50Uである。使用量が少なすぎると、得られる大豆カゼイン架橋混合蛋白は透明感に欠け、弾力性に乏しく、一方多すぎると形成されるゲルはもろくなり、動物性蛋白とのなじみの点で劣ったものとなる。

【0016】大豆蛋白及びカゼインを含む水溶液はこれに上のような量でTGase を加えて温度0~80℃、好ましくは20~60℃の範囲に保持するとTGase の酵素作用が生起する。温度が低すぎると、TGase を適度に作用させるのに長時間を要し、高すぎると架橋反応が速すぎて反応のコントロールが困難であり、またTGase が失活することにもなる。

【0017】この様な温度でTGase を作用させると、1 分乃至5時間で適度な架橋化が起こる。

【0018】なお、大豆蛋白水溶液に対するTGase の作用を先行させ、ついでカゼイン水溶液を加えてさらにTG ase を作用させる方法、逆にカゼイン水溶液にTGase の作用を先行させ、ついで大豆蛋白水溶液を加えてさらにTGase を作用させる方法をとってもかまわない。この場合もTGase の作用条件(温度、時間)、及び最終的な大豆蛋白とカゼインの割合等は先に説明したところと同様である。いずれの方法も、本発明に言う大豆蛋白及びカゼインを含む水溶液にトランスグルタミナーゼを作用させる態様に包含される。

【0019】この後加熱するが、これはTGase の失活及び蛋白の腐敗防止のための殺菌と併せて、目的の大豆カゼイン架橋混合蛋白に例えば溶解性のような機能性を付与するためである。この目的からは、加熱温度は $70\sim40200$ ℃がよく、色調、臭い、ゲル形成性の点から好ましくは $100\sim150$ ℃である。加熱温度が70℃以下ではTGase の失活が不十

分であると、さらに反応が進み、一定の品質が得られない結果となり、好ましくない。

【0020】次いで行う乾燥は、加熱乾燥後、凍結乾燥等適宜の方法によることができる。その条件に特に制限はないが、蛋白がさらなる変性を受けるような温度等の条件は避けるべきことはもちろんである。このような見地から、スプレードライによるときは、通常ドライヤーの入口温度を130~200℃とするのが好ましい。もちろん凍結真空乾燥によることもできる。

0 【0021】このようにして得られた大豆カゼイン架橋 混合蛋白は、主に水産練り製品及び畜産練り製品に利用 することができる。

[0022]

【実施例】以下、実施例により本発明を更に説明する。 【0023】実施例1

(大豆カゼイン架橋混合蛋白の製造) 脱脂大豆 (米国イリノイ州産大豆を剝皮後室温でn-ヘキサンで抽出して得たもの) に9重量倍の水を加え、pH7.0 にて40℃で30分間撹拌して蛋白の抽出を行った。抽出処理物からデカンターによりオカラを除去して抽出液を得た。この抽出液中の蛋白を等電点沈澱 (pH4.5) させ、デカンターによりホエイを除去して蛋白カードを得た。

【0024】このカードに固形分合量10%となるように水を加え、NaOIIでpHを7.0に調整して大豆蛋白水溶液を調製した。一方、40℃の水にカゼインナトリウム(ニュージーランド製)を固形分合量10%となる様に溶解し、pH7.0としてカゼインナトリウム水溶液を調製した。これらの水溶液を後配第1表に示す割合で混合し、混合水溶液中の蛋白1g当りTGase(比活性1000U/g)1.50となるようにそれぞれ添加し、50℃で30分間保持してTGaseを作用させた。

【0025】この様にTGase を作用させた各サンプルを 120℃で30秒間保つ加熱を行い、次いで噴霧乾燥し て大豆カゼイン架橋混合蛋白を得た(サンプル1及び 2)。

【0026】比較として、同様に大豆蛋白及びカゼインの水溶液を調製し、混合して、TGase の添加を行なわなかった他は全く同様にして加熱、乾燥を行ってサンプルを調製した(サンブル3及び4)。

40 【0027】これらのサンブルの特性の比較も第1表に示す。

【0028】 【表1】

第 1 表

原材料及び評価項目	_ <del>サ</del> _	ン	<b>プ</b> ル	
	1	2	3	4
大豆蛋白水溶液 (重量部)	8 0	9 5	80	9 5
カゼイン水溶液 (重量部)	20	5	20	5
TGase	+	+	_	_

ð				i
溶解性	0.93	0. 95	0.93	0. 91
ゲル強度(g)	258	354	152	145
弾力性(mm)	7.9	8.1	6.6	6.8
色調	透明	透明	やや透明	色付き

第1表より、本発明の方法によれば、TGase の処 理によってゲル強度、弾力性に優れ、色調の透明な蛋白 粉末が得られることが分った。またこのTGase 処理蛋白 粉末はゲル強度に優れるために水延ばし特性にも優れて いる。

【0029】因みに、上表における特性の評価方法は、 次の通りである。

【0030】(1)溶解性

蛋白粉末2.5gを100mlの水に分散させ、5℃で 90分撹拌、農瘍した後、軽く遠心分離して上澄み液の 窒素量をケルダール法にて測定し (粉末1g当りに換算す る)、蛋白粉末の窒素量との比で示した。

【0031】 (2) ゲル特性

蛋白粉末100gに水350mlを加え、らい漬機によ り10分間混練し、この混練物をケーシングチューブ (折幅47mm) に充填した。ついで、85℃の熱水中 20 で50分間加熱後、常温まで冷却し、厚さ30mmの輪 切りにして不動工業(株)製のレオメーターにて5mm φのプランジャーを用いて強度を測定した。

【0032】得られた強度(g)をゲル強度とし、へこ み(mm)を弾力性として示した。

【0033】(3)色翻

ここでの色調は透明感のことで、目視により評価した。 【0034】 実施例2

(大豆カゼイン架橋混合蛋白のソーセージへの利用) 実 施例 $oxed{1}$  で得られた大豆カゼイン架橋混合蛋白(サンブル $oxed{3}$ 0 第 $oxed{3}$ 3 表から、本発明のものの方に明らかな物性及び色調 1及び2) 及び大豆カゼイン混合蛋白(サンプル3及び 4) のそれぞれ及び豚バラ挽肉を前者3 重風部及び後者 97重量部の割合で混合カッテイングし、調味料 (グル タミン酸ナトリムを微量)を添加してさらに混合し、コ ラーゲンチューブに詰め60℃で乾燥し、スモークを行 い、75℃にてスチームポイルを行ってソーセージ (そ れぞれサンプル1、2、3及び4)を得た。

【0035】このようにして得たソーセージを評価した 結果を下配第2表に示す。歩留りは加熱前後の重量比 で、そして離水は1 kg/cm2 で4分間加圧したときの離 40 水量で示した。食感及び色調は1~5点の5段階評価の 官能評価にて行った(点数の高い方が良い)。

[0036]

【表2】

第 2 表

評価項目	サンプル			
	1	2	3	· 4
歩留り	88.5	87. 9	85. 3	84.4
離水	5.0	5. 2	5. 7	6.0
食感	4.0	3. 5	2. 5	2.5
色調	4.5	4.0	2. 5	2.5

第2表より、TGase 作用系の方が歩留りが高く、離水が 小さく、豚肉とのなじみに優れており、また、食感も適 度な弾力を有し、好ましいものであった。

【0037】検査例1

本発明の方法により製造された大豆カゼイン架橋混合蛋 白及びTGase を作用させない他は全く同様の方法にて作 成した大豆カゼイン混合粉末のゲル特性及びその他の特 性の比較を下記第3表に示す。優れた方を良とした。

[0038]

【表3】

評価項目	本発明	TGase 不作用
溶解性		同等
ゲル強度	良	
水延ばし特性	良	
弾力性	良	
色調 (透明感)	良	

(透明感) の優位性があった。

【0039】因みに、この検査の方法を詳述すると、実 施例1におけると同様の方法でサンプル4種を調製し (実施例1におけるサンプル1、2、3及び4に対応す るサンプルを、それぞれ、サンプル1a、2a、3a及 び4 a と称する)、各評価項目について、サンプル1 a とサンブル3 a とを比較し、またサンブル2 a とサンプ ル4 a とを比較した。

【0040】2つの比較結果は各評価項目について全く 同じで、その結果第3表に示すように、本発明(サンプ ル1a及びサンプル2a)とTGase 不作用 (サンプル3 a及びサンプル4a)との比較としてまとめて示すこと ができた。

[0041]

【発明の効果】本発明の方法に従い、大豆蛋白及びカゼ インを含む水溶液にTGase を作用させることにより得ら れた大豆カゼイン架橋混合蛋白は、動物性蛋白とのなじ みが良く、透明感に富んだ弾力性のあるゲルを形成する ため、畜肉、魚肉に代表される動物性蛋白を用いた練り

50 製品用蛋白として優れた効果を発揮する。

フロントページの続き

(72)発明者 西村 豊 神奈川県川崎市川崎区鈴木町1番1号 味 の素株式会社食品総合研究所内